

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-265653

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl. H01J 1/30  
 C23C 14/18  
 C23C 14/34  
 C23C 20/06  
 C23C 24/08  
 H01J 9/02  
 H01J 31/12

(21)Application number : 10-089364

(71)Applicant : ULVAC CORP

(22)Date of filing : 18.03.1998

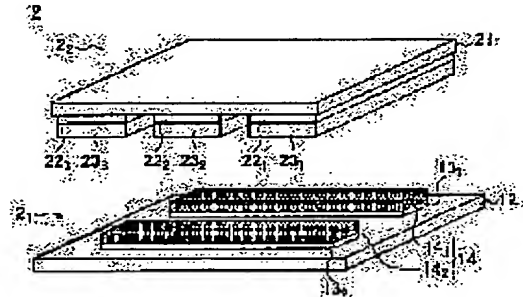
(72)Inventor : MURAKAMI HIROHIKO  
 YAMAKAWA HIROYUKI

## (54) ELECTRODE, AND DISPLAY DEVICE HAVING THE ELECTRODE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode capable of emitting electrons in a low electric field and easy to manufacture.

SOLUTION: A metal carbide is adhered to the surface of a heat resisting wiring film 13 and heated under vacuum to form a porous carbon film as an electrode 14. When the temperature causing either one of decomposition, melting or sublimation to the upper limit in the vacuum heating of the metal carbide, the metal carbide is decomposed in the vacuum atmosphere to provide the porous carbon film although it is not decomposed under atmospheric pressure. Since the porous carbon film contains carbon tubes or carbon whiskers and can emit electrons in a low electric field, an FED 2 drivable at low voltage can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号  
**特開平11-285653**  
 (43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

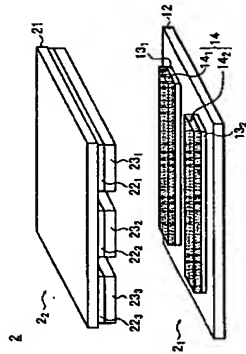
(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	発明記号	F I	
H 01 J 1/30		H 01 J 1/30	F
C 23 C 14/18		C 23 C 14/18	A
14/34		14/34	
20/08		20/08	
24/08		24/08	
24/08		24/08	
(21)出願番号	特開平10-88364	(71)出願人	000231464 日本真空技術株式会社 神奈川県茅ヶ崎市牧園200番地
(22)出願日	平成10年(1998) 3月18日	(72)発明者	村上 裕彦 茅ヶ崎市つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社炭炭超材料研究所内
		(72)発明者	山川 祥幸 茅ヶ崎市つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社炭炭超材料研究所内
		(70)代理人	伊理士 石島 茂男 (外1名)

(54)【発明の名称】 電極、及びその電極を有する表示装置

(57)【要約】

【課題】 低電圧で電子を放出でき、製造が容易な電極を提供する。

【解決手段】 耐熱性の配線13表面に金属系炭化物を付着させ、真空加熱し、多孔質炭素膜を形成して電極14にする。金属系炭化物を真空加熱する際、大気圧下では分解、溶融、又は昇華のいずれかが生じる温度を上限とすると、金属系炭化物は、大気圧下では分解しないのにも拘わらず、真空雰囲気中では分解し、多孔質炭素膜が得られる。その多孔質炭素膜はカーボンチューブやカーボンフィナカーが含まれており、低い電圧で電子を放出することができるので、低電圧駆動のFED2が得られる。



【特許請求の範囲】  
 【請求項1】 耐熱性と、前記耐熱物質上に形成された多孔質炭素膜を有する電極であって、  
 前記耐熱物質は、前記耐熱物質表面に付着された金属系炭化物が、大気圧下では分解、溶融、又は昇華のいずれかが生じる温度を上限として、真空雰囲気中で加熱されて形成されたことを特徴とする電極。  
 【請求項2】 前記耐熱物質は導電性の高融点金属を有し、  
 前記多孔質炭素膜は、前記高融点金属表面に形成されたことを特徴とする請求項1記載の電極。  
 【請求項3】 前記高融点金属は、セラミックス基板表面に溶融状態に形成され、所定形状にパターンニングされ、配線が形成されていることを特徴とする請求項2記載の電極。  
 【請求項4】 所定形状にパターンニングされた複数の透明導電膜と、  
 前記透明導電膜上に形成された発光体と、  
 請求項3記載の電極とを有し、  
 前記多孔質炭素膜、前記発光体とは対向配置され、  
 前記耐熱物質と前記透明導電膜とを遮断して電圧を印加し、前記多孔質炭素膜から電子を放出させると、前記発光体の所定位置のものを発光させられるように構成されたことを特徴とする表示装置。  
 【請求項5】 前記高融点金属は導線に形成されていることを特徴とする請求項2記載の電極。  
 【請求項6】 多孔質炭素膜から成る電極を耐熱物質表面に形成する電極製造方法であって、  
 前記耐熱物質上に金属系炭化物を付着させ、大気圧下では前記金属系炭化物が分解、溶融又は昇華のいずれかが生じる温度を上限として、真空雰囲気中で加熱することを特徴とする電極製造方法。  
 【請求項7】 前記金属系炭化物から成るターゲットをスパッタリングし、前記耐熱物質表面に、前記金属系炭化物の薄膜を形成することで、前記金属系炭化物を付着させることを特徴とする請求項6記載の電極製造方法。  
 【請求項8】 前記金属系炭化物の粉末を溶剤に分散させてペーストを作成し、  
 前記耐熱物質上に前記ペーストを塗布することで、前記金属系炭化物を付着させることを特徴とする請求項6記載の電極製造方法。  
 【発明の詳細な説明】  
 【0001】  
 【発明の属する技術分野】 本発明は電極にかかり、特に、多孔質炭素膜を有する電極に関する。  
 【0002】  
 【従来の技術】 近年では、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなど、色んな平面型表示装置が開発、実用化されている。それらのうち、消費電力が小さく、高精細な表示が可能な装置として、フィールドエミッション

ディスプレイ(FED)が注目されている。  
 【0003】図4の符号102は、従来技術のFEDであり、陰極管パネル102と陽極管パネル102とから構成されている。陰極管パネル102は、透明導電膜122と、三色(RGB)の発光体123、123、123とが形成されたガラス基板121を有しており、他方、陰極管パネル102は、配線膜112と、電子放出部114と、ゲート電極膜115とが形成されたガラス基板111を有している。  
 【0004】その陰極管パネル102の製造工程を説明すると、図5(a)に示すように、まず、ガラス基板111上に配線膜112を形成し、その表面に、絶縁膜117とゲート電極膜115とをこの順に形成する。  
 【0005】次いで、ゲート電極膜115をパターンニングし、ゲート電極膜115の所定位置に円形の窓部135を形成し(図5(b))、その状態でエッチングを行い、窓部135底面下の絶縁膜117を除去すると、その部分に凹部136が形成される(図5(c))。  
 【0006】その状態では、凹部136の底面に配線膜112表面が露出しており、ゲート電極膜115上に凹部133と凹部134とをこの順に形成すると、円錐形状の電子放出部114が形成される(図5(d)、(e))。  
 【0007】そして、凹部134と凹部133を除去すると、窓部135が開口し、電子放出部114が露出される(図5(f))。  
 【0008】陰極管パネル102の形成後、陰極管パネル102を平行に配置し、電子放出部114の頂点が、発光体123、123に對向するように位置合わせし、その間を真空状態にすると、FED102ができあがる。  
 【0009】このようなFED102では、透明導電膜122に正電圧(例えば200V)、配線膜112を介して電子放出部114に負電圧(例えば-35V)を印加した状態で、ゲート電極膜115に正電圧(例えば36V)を印加すると、ゲート電極膜115が引き出し電極として作用し、電子放出部114の頂点から電子が放出される。  
 【0010】この場合、配線膜112と透明導電膜122を選択して電圧を印加すると、所定位置の発光体123、123に電子が入射し、それらの発光体123、123から放射された光は、陰極管パネル102のガラス基板121を透過して外部に放出される。  
 【0011】上記のような電子放出部114は、電圧を印加するだけで真空中に電子を放出するため、真空化加熱する必要がなく、また、電子放出部114は陰極管パネル102、と陰極管パネル102とを近接させることができ、更に、絶縁膜のフィルタを必要としないことから、低消費電力、高集積化が可能、且つ視野角が広い

という利点があり、近年、薄型表示装置のうちでも特に注目されている。

【0012】しかしながら、上記のようなFED102は、陰極部パネル102の構造が複雑であり、特に、円筒形状の電子放出領域114を形成することが困難である。

【0013】また、表示装置としての動作中には、陽イオンの入射によって電子放出領域114がスパッタリング放射してしまうが、電子は電子放出領域114の頂点部分から放射されるため、頂点部分が削られてしまう電子が放出できなくなり、表示装置としての寿命が短い、あるいは電子放出の安定性に欠けるという問題点がある。更に、円筒形状の陰極部114では、電子を放出させるために高電界(100V/μm以上)を必要とするという欠点がある。

【0014】  
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の不都合を解決するために創作されたものであり、その目的は、低電界で電子を放出できる電極、また、製造が容易な電極を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、面陰極管と、前記面陰極管上に形成された多孔質炭素膜を有する電極とであって、前記炭素膜は、前記面陰極管表面に付着された金属系炭化物が、大気圧下では分解、熔融、又は昇華して生じる現象を有し、面陰極管表面に形成された多孔質炭素膜を有する電極とを有する。

【0016】請求項2記載の発明は、請求項1記載の電極とであって、前記面陰極管は導電性の高融点金属を有し、前記多孔質炭素膜は、前記高融点金属表面に形成されたことを特徴とする。

【0017】請求項3記載の発明は、請求項2記載の電極とであって、前記高融点金属は、セラミックス基板表面に薄層状に形成され、所定形状にパターニングされ、配線膜が形成されていることを特徴とする。

【0018】請求項4記載の発明は、所定形状にパターニングされた複数の透明導電膜と、前記透明導電膜上に形成された発光体と、請求項3記載の電極とを有し、前記多孔質炭素膜と前記発光体とは対向配置され、前記炭素膜と前記透明導電膜とを接合して電圧を印加し、前記多孔質炭素膜から電子を放出させると、前記発光体の所望位置のものを発光させるように構成されたことを特徴とする。

【0019】請求項5記載の発明は、請求項2記載の電極とであって、前記高融点金属は導線に形成されていることを特徴とする。

【0020】請求項6記載の発明は、多孔質炭素膜から成る電極を面陰極管表面に形成する電極製造方法であって、前記面陰極管上に金属系炭化物を付着させ、大気圧

下では前記金属系炭化物が分解、熔融又は昇華のいずれかが生じる温度を上限として、真空雰囲気中で加熱することを特徴とする。

【0021】請求項7記載の発明は、請求項6記載の電極製造方法であって、前記金属系炭化物から成るターゲットをスパッタリングし、前記面陰極管表面に、前記金属系炭化物の薄層を形成することで、前記金属系炭化物を付着させることを特徴とする。

【0022】請求項8記載の発明は、請求項6記載の電極製造方法であって、前記金属系炭化物の粉末を溶剤に分散させてペーストを作成し、前記面陰極管上に所望のストを塗布することで、前記金属系炭化物を付着させることを特徴とする。

【0023】本発明は上記のように構成されており、面陰極管上に多孔質炭素膜から成る電極が形成されている。その多孔質炭素膜は、面陰極管上に金属系炭化物(本発明では、金属炭化物の他、SiC等の半導体物質の炭化物を含むものとする)を付着させ、真空雰囲気中で加熱すること(真空加熱)で形成されている。

【0024】その加熱の際には、金属系炭化物は、大気圧下では金属系炭化物が分解、熔融、昇華のいずれかが生じる現象を有し、面陰極管上に形成され、大気圧下では分解、熔融、昇華のいずれも生じないため、炭素膜は形成されないが、本発明では真空雰囲気中で加熱するため、分解温度、熔融温度、又は昇華温度が低圧になるため、金属系炭化物を構成する炭素以外の物質が蒸発し、その結果、面陰極管表面に多孔質炭素膜が形成される。

【0025】本発明の発明者等は、形成された多孔質炭素膜を真空雰囲気中に置き、電圧を印加すると、非常に低い電界で電子が放出されることを確認した。その理由は、多孔質炭素膜中には、図3の符号50に示すようなカーボンナノチューブ(●や○は炭素原子を示す)や、カーボンフィラメントが多数に含まれているためと推測して、一ポテンシャルが多数に含まれているためと推測している。(de Heer Science, 268, 845-47(1995), Smalley Science, 268, 1550-53(1997), Saito Nature, 389, 554-55(1997)等の報告によると、カーボンナノチューブは低電界で電子を放出できることを記載されている。).

【0026】従来技術では、アーク放電や、大気中でレーザー加熱によって炭素膜を形成し、電極として利用しており、使って、形成された炭素膜中にはグラファイト層やフラーレン等が多数に含まれていると考えられる。そのような炭素膜は多孔質ではないため、電子を放出させるためには、高電界を必要とすると考えられる。

【0027】一般に、金属系炭化物は、高温に加熱された場合には、分解するものばかりではなく、昇華する場合にも、あるいは分解するものもあり、その活動は区々であるが、本発明に用いることができる金属系炭化物は、大気圧下(一般には気液平衡)では分解、熔融、又は昇華のいずれも生じない温度まで昇華させた場合に、真空

雰囲気中で分解し、炭素と結合している物質が蒸発する性質を有することが重要である。

【0028】そのような金属系炭化物には、SiCの他、HfC、NbC、Ta<sub>2</sub>C、TaC、TiC、VC、W<sub>2</sub>C、WC、ZrC、MoC、Mo<sub>3</sub>C、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>C等がある。

【0029】上記金属系炭化物の、蒸発雰囲気、大気圧下での分解、熔融、又は昇華温度を下記に示す。

SiC: 2280℃、HfC: 3000~3890℃、NbC: 3500℃、Ta<sub>2</sub>C: 3400℃、TaC: 3800℃、TiC: 3200℃、VC: 2500℃、W<sub>2</sub>C: 2800℃、WC: 2800℃、ZrC: 3200℃、MoC: 2800℃、Mo<sub>3</sub>C: 2500℃、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>: 2500℃、Fe<sub>3</sub>C: 1230℃

【0030】また、炭素と結合している金属単体の、蒸発雰囲気、大気圧下での融点を下記に示す。炭化物よりも低い温度であることが分かる。

Si: 1412℃、Hf: 2222℃、Nb: 2460℃、Ta: 2980℃、Ti: 1667℃、V: 1915℃、W: 3380℃、Zr: 1857℃、Mo: 1620℃、Al: 660℃、Fe: 1535℃

【0031】以上の金属炭化物を真空雰囲気中で分解させる場合には、500℃~1800℃の温度範囲がよく、製造工程上は低温で加熱することが望ましい。

【0032】また、金属系炭化物を炭素金属やセラミックス基板等の面陰極管表面に付着させておくために、面陰極管表面にスパッタリング法によって薄層を形成したり、粉体状の金属系炭化物をそのまま、又はペースト状にして面陰極管に付着させ、又は塗布してもよい。

【0033】なお、上記のような多孔質炭素膜を電極とし、発光体と組合わせると、高効率のFEDの陰極管パネルが構成できる。他方、陰極管表面に多孔質炭素膜を形成し、電極にすると、フィラメントに代わる冷陰極管を構成できる。また、多孔質炭素膜から成る電極を直接セラミックス基板表面に形成すると、蓄電池等の電極として用いることができる。

【0034】  
【発明の実施の形態】本発明の実施形態を説明する。図1の符号2は、本発明の一例のフィールドエミッションディスプレイ(FED)であり、陰極部パネル2<sub>1</sub>と陽極部パネル2<sub>2</sub>とから構成されている。陰極部パネル2<sub>1</sub>は、ガラス基板21上を有しており、該ガラス基板21上には、直線状にパターニングされた複数の透明導電膜22<sub>1</sub>、22<sub>2</sub>が形成されており、また、各透明導電膜22<sub>1</sub>、22<sub>2</sub>の表面には、三色(RGB)の発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>が形成されている。

【0035】陰極部パネル2<sub>1</sub>は、セラミックス基板(ア

ルミナ基板)12を有しており、その表面には、直線状にパターニングされた複数のタンダステン配線膜13が形成されており、また、各タンダステン配線膜13表面には、多孔質炭素膜14から成る電子放出領域14が形成されている。

【0036】陰極部パネル2<sub>1</sub>と、陽極部パネル2<sub>2</sub>は、電子放出領域14と発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>とが対向して配置されており、電子放出領域14と、発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>は、互いに直交するように、パネル2<sub>1</sub>、2<sub>2</sub>同士が位置合わせされている。

【0037】

【実施例】<実施例1>このような陰極部パネル2<sub>1</sub>の製造方法を説明すると、まず、セラミックス基板12の表面にタンダステン膜を全面成膜した後、直線状にパターニングし、複数のタンダステン配線膜13(図1では、2本のタンダステン配線膜13<sub>1</sub>、13<sub>2</sub>を示す。)を形成する。

【0038】次に、市販のSiC粉末(0.5μ)とニトロセルロースをアセトン中に分散・混合し、混合ペーストを塗布した後、各タンダステン配線膜13表面に、スクリーン印刷法により散布する。

【0039】この状態では、タンダステン配線膜13上にSiCが付着しており、そのセラミックス基板12を真空電気炉内に導入し、その内部を1×10<sup>-4</sup>Pa程度の高真空状態で真空加熱した後、セラミックス基板12を加熱する。

【0040】セラミックス基板12が1600℃まで昇温したところでその状態を1時間維持し(真空熱処理)、次に、真空電気炉内から取出し、SEM(走査型電子顕微鏡)、及びXPS(Electron Stimulated Desorption)又はEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)を用いてタンダステン配線膜13表面を観察・分析したところ、タンダステン配線膜13表面には、多孔質炭素膜が形成されていることが確認された。

【0041】ところで、SiCは、常圧・気相雰囲気下では2000℃以上に昇温させないと分解しないはずであるが、タンダステン基板表面に、SiCの炭素膜から成る多孔質炭素膜が形成されたのは、真空雰囲気中で加熱することにより、分解温度よりも大幅に低い1600℃程度の温度で熱分解し、その結果SiCが蒸発したからであると考えられる。

【0042】そのような多孔質炭素膜から成る電子放出領域14(図1では、2個の電子放出領域14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>を示す。)の電子放出特性を測定したところ、1V/μmという非常に低い電界をかけただけで電子が放出された。

【0043】従って、透明導電膜22<sub>1</sub>、22<sub>2</sub>と、タンダステン配線膜13<sub>1</sub>、13<sub>2</sub>とを接合して電圧を印加し、所望位置の発光体23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub>を発光させる際、低電界でFED2を動作装置として用いることができる。

【0044】

【実施例】＜実施例2＞図2に示すように、タンダステン電解質13に替え、タンダステンワイヤー32に上記適合ペーストを塗布し、前記電子放出頭14を形成したときと同じ真空電気炉内に導入し、 $1 \times 10^{-4}$  Paの高真空状態で、1700℃、1時間の真空熱処理を行い、フィラメント3を得た。

【0045】SEM及びXPS又はEELSの観察・分析結果によると、タンダステンワイヤー32周囲には多孔質炭素膜が形成されており、上記FEDペーストと同様、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ という非常に低い電圧で電子が放出されることが確認された。

【0046】

【実施例】＜実施例3＞次に、タンダステン基板をSiCターゲットが配置されたスパッタリング装置中に導入し、そのタンダステン基板表面に、スパッタ法によってSiCを薄膜を作製した。

【0047】次いで、タンダステン基板をスパッタリング装置中から搬出し、真空電気炉内に導入し、実施例1と同様の条件で真空熱処理を行ったところ、タンダステン基板表面に薄膜が形成された。SEM及びXPS又はEELSによって観察・分析したところ、形成された膜は、多孔質炭素膜であった。

【0048】この基板からの電子放出を測定したところ、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ と、実施例1と同様の低電圧で電子が放出された。

【0049】

【実施例】＜実施例4＞市販のSiC単結晶をタンダステン基板上に薄く剥ぎ取せ、上記実施例1と同様に真空熱処理を行ったところ、タンダステン基板上に炭素が形成された。その炭素をSEM及びXPS又はEELSによって観察・分析したところ、多孔質炭素膜であることが確認された。また、電子放出を測定したところ、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった。

【0050】

【実施例】＜実施例5＞市販のTiC粉末(粒径 $0.5 \mu\text{m}$ )とニトロセルローズをアセトンに分散・混合し、ペーストを作製した後、タンダステン基板上に塗布した。その基板を、電気真空炉中に導入し、 $1 \times 10^{-4}$  Pa程度の高真空状態で、1700℃に昇温させ、1時間の真空熱処理を行った。

【0051】真空熱処理後、電気真空炉から搬出し、SEM及びXPS又はEELSによって観察・分析したところ、多孔質炭素膜が形成されていることを確認した。

これは、TiCの熱分解と同時に、チタンが溶解した結果と考えられる。

【0052】この基板からの電子放出を測定したところ、SiCから作成した多孔質炭素膜と同様、 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ の低電圧を印加するだけで電子放出が確認された。

【0053】

【実施例】上記各実施例では、耐熱物質に、アルミナから成るセラミックス基板や、タンダステン電解質、又はタンダステン電解質を用いたが、アルミナに替え、ジルコニア等の、炭素膜よりも高温に耐えるセラミックス基板を広く用いることができる。また、配線膜や導線には、タンダステンの他、タンタル、モリブデン、チタン等の高融点金属を用いることができる。

【0054】また、本発明に用いることができる金属材料は、SiCの他、HfC、NbC、Ta<sub>2</sub>C、TaC、TiC、VC、W<sub>2</sub>C、WC、ZrC、MoC、Mo<sub>2</sub>C、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>C等がある。それらはスパッタリング法によって薄膜を形成し、耐熱物質表面に付着させてもよいし、粉体、又はペーストの状態で付着させてもよい。

【0055】なお、本発明の電極は、FEDの用いることができる他、フィラメントに代わる熱陰極線や、蓄電池等の多孔質電極に用いることができる。

【0056】

【発明の効果】低電圧で電子を放出できるので、低電圧駆動のFEDが得られる。また、電子が頂点ではなく、面から放出されるので電極寿命が長い。その電極の膜厚は簡単に厚くすることができ、膜減りがあつた場合でも再寿命化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極及びFEDの一例

【図2】本発明の電極の他の例

【図3】カーボンナノチューブの構造を説明するための図

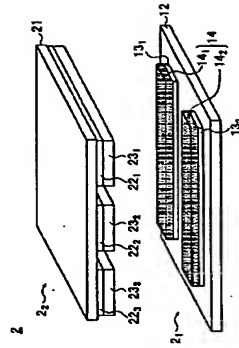
【図4】従来のFED

【図5】(a)～(f)：その製造工程を説明するための図

【符号の説明】

2……FED 12……セラミックス基板(耐熱性物質) 13……配線膜(耐熱性物質) 14……多孔質炭素膜から成る電極 22、22a、22b……導線 23、23a、23b……導線

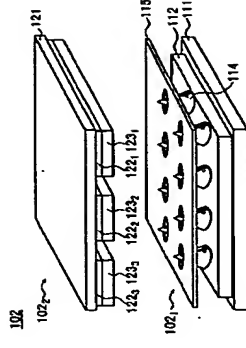
【図1】



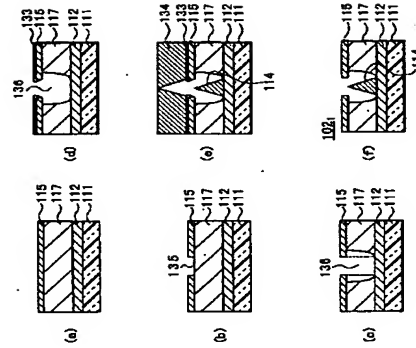
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
H 01 J 9/02  
31/12

識別記号

F I  
H 01 J 9/02  
31/12 B C